

# METHOD FOR BRIEFLY PRODUCING COPOLYMER BY RADICAL SOLUTION POLYMERIZATION

Patent number: JP2000086706

Publication date: 2000-03-28

Inventor: YANAGIUCHI KAZUO; FUKUMOTO TERUYOSHI; SUNAMORI TAKASHI; YOSHIDA KATSUYOSHI

Applicant: TAISEI KAKO KK

Classification:

- international: C08F2/00; C08F2/04; C08F4/04; C08F220/18

- european:

Application number: JP19980371375 19981225

Priority number(s):

[View INPADOC patent family](#)

---

## Abstract of JP2000086706

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for obtaining a copolymer having a specific composition and a specific physical properties economically in a short time.

**SOLUTION:** The copolymer of this invention has  $\geq 50,000$  weight average molecular weight,  $\leq 7$  ratio of (weight average molecular weight/number average molecular weight),  $\leq 1,000$  ppm residual polymerizable component of acidic or basic olefins,  $\leq 5,000$  ppm total residual component except olefins and  $\leq 100$  ppm residual polymerization initiator, and is obtained in a short time by the following method: (1) employing a polymerization initiator not including an acid group and not forming an acid group as a decomposition product; (2) charging a monomer mixture in a solvent so as to obtain a copolymer having the composition consisting of (A) 1-60 wt.% monomer of formula I (R1 is a 1-4C alkyl), (B) 0.1-40 wt.% monomer of formula II (R2 is a 1-8C alkyl), (C) 0.1-40 wt.% acrylic acid or the like and (D) 0-60 wt.% polymerizable compound; (3) throwing a half of the monomers so as to reach the boiling point within 30 min; (4) dripping the remaining monomers within 120 min on reaching the boiling point and adjusting the viscosity through the dilution with the solvent as the viscosity increases; and (5) setting the time required for polymerization to become  $\leq 10$  h.

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-86706

(P2000-86706A)

(43)公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 08 F 2/00		C 08 F 2/00	A
2/04		2/04	
4/04		4/04	
220/18		220/18	

審査請求 有 請求項の数 6 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平10-371375
(22)出願日	平成10年12月25日 (1998.12.25)
(31)優先権主張番号	特願平10-200545
(32)優先日	平成10年7月15日 (1998.7.15)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	592161213 大成化工株式会社 東京都葛飾区西新小岩3丁目5番1号
(72)発明者	柳内 一夫 千葉県船橋市芝山3丁目11番23号
(72)発明者	福本 照義 埼玉県春日部市大枝823の15番地
(72)発明者	砂盛 敬 千葉県船橋市古和釜町788-64番地
(72)発明者	吉田 勝義 千葉県船橋市三咲1丁目11番4号
(74)代理人	100066692 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54)【発明の名称】 ラジカル溶液重合による共重合体の短時間製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 ラジカル溶液重合により樹脂を製造するにあたり、重合を短時間で行なうことができる方法を提供する。

【解決手段】 1) 重合初期の重合速度を可能な限り高めるために、重合性化合物と重合開始剤濃度を高くした配合溶液を用いて重合させる。

2) この配合溶液を2分割して、1部を初期仕込みとし、残りを滴下成分とし、初期仕込み分を30分以内で85°C程度の還流温度に到達せしめ、且つ、滴下成分も30分以内で滴下を完了させ、重合初期とともに全体の重合速度を著しく高める。

3) これによって、重合時間の短縮と、副反応の抑制とを同時に達成せしめる。

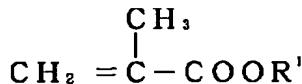
4) さらに駄目押しとして、反応率の少なくとも80%以上の時点で加圧系で系の温度をあげ重合促進と開始剤の残存量の低減をはかる。

5) さらに駄目押しとして、残留する重合成分のうちの酸成分と副反応生成物のうちのイオン成分をイオン交換機能を有する物質と接触させることで除去する。

## 【特許請求の範囲】

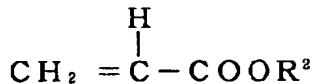
【請求項1】 短時間重合法の手段として、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 50,000 以上、重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) が 7 以下 (いずれもポリスチレン基準のゲルーパーミュエーションクロマトグラフィー測定法における値) で、残存する酸性あるいは塩基性オレフィン重合性成分の量がそれぞれ 1000 ppm 以下、酸性あるいは塩基性オレフィン重合性成分以外の残存量の全量が 5000 ppm 以下で、且つ、残存する重合開始剤が 100 ppm 以下であることを満たす共重合体であって、酸基を含まず且つ分解物として酸基を発生しない重合開始剤を用い、重合成分が一般式

【化1】



(ここに  $R'$  は炭素数 1~4 の直鎖もしくは分岐のアルキル基) なる A 成分 1~60 重量%、一般式

【化2】



(ここに  $R^2$  は炭素数 1~8 個の直鎖もしくは分岐のアルキル基) なる B 成分 0.1~40 重量%、C 成分としてアクリル酸またはメタクリル酸の単独もしくは複合で 0.1~40 重量%、D 成分として A、B、C、成分とオレフィン共重合しうる重合性化合物 0~60 重量% の A、B、C、D 成分を該成分の合計が 100 重量% となるように組み合わせて構成されている共重合体を 60~100°C の沸点の溶剤中で得るに際し、該重合プロセスが、重合成分濃度 (重合成分/溶剤+重合成分+開始剤) を 60% 以上且つ開始剤濃度を同様に 0.08% 以上とした混合物の少なくとも全重合成分の 1/2 量を初期に投入し 30 分以内に沸点に到達せしめた時点で 120 分以下の時間で滴下せしめ粘度の上昇に応じて任意の溶剂量で薄めることにより重合中の粘度を調整し、全重合所用時間を 10 時間以内とし、必要に応じ、反応率が 80% 以上の時点で 1 kg/cm<sup>2</sup> 以下の微圧をかけて重合を完結させ、さらに必要に応じイオン交換能を有する物質と接触させ、重合プロセス途上で生ずる副反応による着色成分、残留極性成分を低減させることを特徴とする共重合体の短時間製造方法。

【請求項2】 酸あるいは塩基性オレフィン重合性成分の残存量がそれぞれ 1000 ppm 以下、残存する重合開始剤が 100 ppm 以下で、溶剤がメチルエチルケトンである、請求項1の共重合体の短時間製造方法。

【請求項3】 重合開始剤がアゾ系である、請求項1の共重合体の短時間製造方法。

【請求項4】 重合開始剤がアゾビスイソブチロニトリルである、請求項1の共重合体の短時間製造方法。

【請求項5】 成分 A がメチルメタクリレート、B 成分がブチルアクリレート、C 成分がメタクリル酸であり、D 成分を含まない請求項1の共重合体の短時間製造方法。

【請求項6】 反応率が 80% 以上の時点で 0.5 kg/cm<sup>2</sup> 以下の圧力下で重合させる、請求項1の共重合体の短時間製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はラジカル溶液重合反応で共重合体を得る製造プロセスの製造時間の短縮に係わるもので、詳しくは特定の組成物でそのものの特定の物性条件を有する共重合体を経済性の高い条件で提供するための製造プロセスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体デバイス、回路基板等のハイテク産業において、樹脂材料が盛んに使用されているのは周知の事である。しかし、これらの用途に供せられる樹脂は特に化学的な不純物例えは酸化・還元機能を持つ元素や無機・有機の化合物の存在を極度に低減したものであることが条件となる場合が一般的である。そのため、このような用途に供せられる樹脂の製造には特別の配慮、すなわちそもそも酸化・還元機能を有する重合開始剤、あるいはその分解物、重合反応における副反応物、及び重合反応成分の未反応残留物を低減させ、いわゆる反応率を出来るだけ完結させ、結果的に静かな条件で目的のラジカル重合反応を優先させるための重合反応を長く取りゆっくりと反応を完結させ、また反応の終期に開始剤を十分分解させる工程を採用せざるを得なくなるので、必然的に数十時間の長時間を要することとなり、経済性の点からは好ましい製造工程とはなっていないのが実情である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこの長時間重合反応の不経済性を克服し、全製造工程を 10 時間以内にして、しかも特定の物性条件を有する共重合体を得ることを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 ラジカル溶液重合反応において、重合熱の除去、重合度分布、組成分布等の制御のために採用されている手法は、共通する機器による温度制御の手法を除外してリストするとつぎのものがあげられる。すなわち、沸点重合、滴下重合、重合成分の全量初期投入プログラムされた温度制御重合、重合成分の反応釜内投入分と滴下分とに分割して重合する手法、あるいはこれらの組み合わせ手法などであり、これらの手法は通常の一般的手段である。また、重合開始剤を強制分解させたり、反応速度をあげるために系内を加圧し、結果的に系の温度をあげ、製造時間を短縮する手法も一般的な手法である。さらに、イオン交換機能を有する物

質を用いてイオン的不純物を除去する手法も一般的な手法である。

【0005】本発明者らは、これら既存の技術手法を踏まえた上で、該課題を解決するために以下の点に着目し本発明を完成するに至った。

1) 重合成分に含まれる重合禁止剤と重合開始剤との副反応による着色生成物は重合開始剤の存在下で重合速度が遅い場合に発生し易く昇温速度を早くしなければならない。

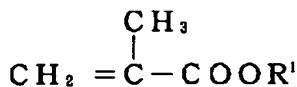
2) 全重合時間は滴下重合の成分濃度と量、と昇温前の初期成分の濃度と量とのバランスをすべて制御可能な重合速度の限界まであげればよい。

3) 上記1)、2)で主目的を果たし不足分は加圧重合とイオン交換で補足する。

【0006】すなわち、本発明は短時間重合法の手段として、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が50,000以上、重量平均分子量／数平均分子量が ( $M_w/M_n$ ) が7以下 (いずれもポリスチレン基準のゲルーパーミュエーションクロマトグラフィー測定法における値) で、残存する酸性あるいは塩基性オレフィン重合性成分の量がそれぞれ1000 ppm以下、酸性あるいは塩基性オレフィン重合性成分以外の残存量の全量が5000 ppm以下で、且つ、残存する重合開始剤が100 ppm以下であることを満たす共重合体であって、酸基を含まず且つ分解物として酸基を発生しない重合開始剤を用い、重合成分が一般式

【0007】

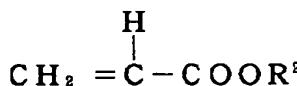
【化3】



【0008】(ここに  $R^1$  は炭素数1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基)なるA成分1～60重量%、一般式

【0009】

【化4】



【0010】(ここに  $R^2$  は炭素数1～8個の直鎖もしくは分岐のアルキル基)なるB成分0.1～40重量%、C成分としてアクリル酸またはメタクリル酸の単独もしくは複合で0.1～40重量%、D成分としてA、B、C、成分とオレフィン共重合しうる重合性化合物0～60重量%のA、B、C、D成分を該成分の合計が100重量%となるように組み合わせて構成されている共重合体を60～100°Cの沸点の溶剤中で得るに際し、該重合プロセスが、重合成分濃度 (重合成分／溶剤+重合成分+開始剤) を60%以上且つ、開始剤濃度を同様に0.08%以上とした混合物を少なくとも全重合成分

の1/2量を初期に投入し30分以内に沸点に到達せしめた時点で120分以下の時間で滴下せしめ粘度の上昇に応じて任意の溶剂量で薄めることにより重合中の粘度を調整し、全重合所用時間を10時間以内とし、必要に応じ、反応率が80%以上の時点で1 kg/cm<sup>2</sup>以下の微圧をかけて重合を完結させ、さらに必要に応じイオン交換能を有する物質と接触させ、重合プロセス途上で生ずる副反応による着色成分、残留極性成分を低減させることを特徴とする共重合体の短時間製造方法である。

【0011】

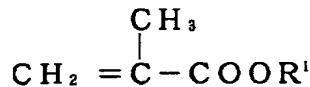
【発明の実施の形態】本発明の内容をさらに詳しく説明する。ラジカル溶液重合反応において、重合開始剤と重合性化合物とを任意の溶剤に任意の濃度で溶解せしめ、徐々に温度を上げていくと該開始剤の分解温度に到達するとき、重合反応を開始する。この時、重合物が淡褐色に着色する場合に遭遇する場合がある。これは通常工業的な樹脂溶液の製造では、原料としての重合性化合物に含まれているメチルハイドロキノンのような重合防止剤を除去しないで使用するのが一般的であり、これが関与していると推定されるものの、着色現象の発現は気まぐれで、着かなかつたり、着いても薄かつたり、濃かつたりして製造技術者を悩ましている。塗料あるいはインキなどの用途で、この副反応物が品質上問題とならない場合は良いが、透明性、あるいは不純物のないことが条件となるハイテク関連の用途では、一定の品質のものを供給する手段としては不完全で解決しなければならない課題である。

【0012】本発明者らは、この副反応のメカニズムは解析出来ないが、重合成分の濃度、重合成分／(重合成分+溶剤+開始剤) を60%以上にし、かつ、開始剤の濃度を同様に0.08%以上とした混合物の少なくとも全重合成分の1/2量を釜内に仕込みこれを少なくとも30分以内に85°Cの沸点に到達せしめれば副反応を抑制できることを見出した。この条件は重合速度の点では反応のきびしい条件であるが、除熱法、分解温度の適当な開始剤、沸点の適当な溶剤を選択すればよい。好ましい溶剤としてはメチルエチルケトンが好ましいがこれを含む混合溶剤系も使用可能である。

【0013】開始剤としては過酸化物よりアゾ系の方が適している。このましくはアゾビスイソブチロニトリルである。また重合成分についてもいかなる系でもあてはまるというわけではなく、極端に重合速度の速い系でなければ適合する。好ましい系としては一般式

【0014】

【化5】

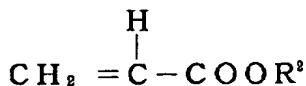


【0015】(ここに  $R^1$  は炭素数1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基)なるA成分1～60重量%、一般

式

【0016】

【化6】



【0017】(ここにR<sup>2</sup>は炭素数1~8個の直鎖もしくは分岐ノアルキル基)なるB成分0.1~40重量%、C成分としてアクリル酸またはメタクリル酸の単独もしくは複合で0.1~40重量%、D成分としてA、B、C、成分と共に重合しうる重合性化合物0~60重量%のA、B、C、D成分を該成分の合計が100重量%となるように組み合わせて使用すればよい。

【0018】A成分としてはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレートなど、B成分としてはブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2エチルヘキシルアクリレートターシャリーブチルアクリレート、など、D成分としてはスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが使用できる。

【0019】重合速度を速くして製造するため、結果的に製造される樹脂の重量平均分子量が比較的大きく且つ分子量分布も比較的広い系に適用できる。すなわち、重量平均分子量M<sub>w</sub>が11万以上で、重量平均分子量/数平均分子量(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が7以下にする目的に適合する。また、この重合速度を速くすることによって重合時

メチルメタクリレート	
ブチルアクリレート	
メタクリル酸	
アゾビスイソブチロニトリル	
メチルエチルケトン	

合計

【0023】ついでこのものをウォーターバスで攪拌しながら、20分間で内温が85℃になるように加熱した。内温が85℃に到達し、環流を始めたとき直ちに残りの1/2量を60分で滴下した。その後環流温度で保持し、滴下の開始時刻から3時間目にメチルエチルケトンを100重量部添加さらに3時間環流温度に保持し

間の短縮が可能になるのである。すなわち、初期釜仕込みの重合成分を滴下するに際しても重合成分濃度、開始剤濃度も釜仕込み分の濃度と同じにして、しかも60分で滴下を完了せしめればよいのである。この手法により、通常の、開始剤の残存をなくすため、各重合成分の反応率を高めるために長時間のエイジング時間が大幅に短縮できるのである。

【0020】重合速度を速くすることによる系の粘度の上昇は、適宜使用溶剤を滴下もしくは添加し調節すればよい。それでも残留する重合成分の酸成分は水分を極力少なくしたOHタイプのアニオン交換樹脂の粒子状のものあるいは粉末を加えて混合した後ろ過すればよい。必要に応じてカチオン系の不純物を除去したいときはHタイプのカチオン交換樹脂を同様に用いればよいのである。イオン交換を望む場合はそれに相当する機能を有するものを使用すればよいことは当然である。エイジング時間の短縮には圧力をかけて沸点をあげ、促進することもできる。この場合は反応率80%以上に到達した以後、0.5 kg/cm<sup>2</sup>以下の微圧下で行うのが好ましい。

【0021】

【実施例】実施例1

攪拌機、温度計、環流器、添加口を備えた5Lの4口フラスコに下記の配合の内の1/2量を仕込んだ。

【0022】

【表1】

	重量部
754.8	
112.8	"
289.6	"
4.8	"
727.6	"

1889.6 "

重合反応を継続した。次いで、メチルエチルケトン2000重量部を加え30分で40℃に冷却し取り出し樹脂溶液特性を調べた。測定値は下記の通りであった。

【0024】

【表2】

項目	測定値	測定法
加熱残分%	28.8	150°Cで2時間乾燥。
粘度	54.0 ポイズ	25°C、BM型粘度計、ロータ-3、12rpm
酸価	50.5	JIS K-5400、8.5.1
Mw	141,700	GPC測定(ポリスチレン基準)
Mn	34,800	
Mw/Mn	4.1	
色相	着色なし	肉眼判定
残存成分 MMA	検出されず	GC法によった。
BA	4650 ppm	同上
MAA	600 ppm	同上
AIBN	20 ppm	速度定数から計算した。
吸光度 500nm	0.022	脱イオン水対比分光光度計
550nm	0.0185	(日立製 U-3400型を使用)
600nm	0.016	
650nm	0.0150	
700nm	0.0145	
730nm	0.0140	

スペクトルは比較例と対比して着色成分が少ないことが分かる。

#### 【0025】実施例2

実施例1における同じ比率の配合を用い、重合設備としてガラス製のオートクレーブを用い、重合の仕方も滴下後、メチルエチルケトンを添加するまでは同じにして重合反応を行わしめ、重合の反応率がほぼ80%以上に到達する滴下開始から4時間目に30分かけて徐々に0.

4 kg/cm<sup>2</sup> に系内の圧力を窒素ガスを投入してあげてゆき環流温度が95°Cに到達するまで重合せしめた。所要時間は全部で6時間要した。得られた樹脂溶液の特性は下記の通りであった。

#### 【0026】

【表3】

項目	測定値	測定法
加熱残分%	28.8	150°Cで2時間乾燥。
粘度	53.5 ポイズ	25°C、BM型粘度計、ロータ-3、12rpm
酸価	50.0	JIS K-5400、8.5.1
Mw	140,700	GPC測定(ポリスチレン基準)
Mn	34,800	同上
Mw/Mn	4.1	同上
色相	着色なし	肉眼判定
残存成分 MMA	検出されず	GC法によった。
BA	3000 ppm	同上
MAA	420 ppm	同上
AIBN	15 ppm	速度定数から計算した。

#### 【0027】実施例3

実施例1で得られた樹脂溶液100重量部に対し、OHタイプに活性化されているアニオン交換樹脂、ダイヤイオンSA-20Aをよく水分を遠心脱水したもの10重量部加えて30分間攪拌した後、イオン交換樹脂を沪別

した。攪拌前後の酸価の測定から残留している酸成分の量を推定した。結果は次の通りであった。

#### 【0028】

【表4】

項目	測定値	測定法
加熱残分%	28.9	150°Cで2時間乾燥。
粘度	50.0 ポイズ	25°C、BM型粘度計、ロータ-3、12rpm
酸価		JIS K-5400、8.5.1
イオン交換前	50.7	
イオン交換後	48.9	
Mw	141,700	GPC測定(ポリスチレン基準)
Mn	34,600	同上
Mw/Mn	4.1	同上
色相	着色なし	肉眼判定
残存成分	MMA	検出されず
	BA	GC法によった。
	MAA	同上
	AIBN	20 ppm
		速度定数から計算した。

## 【0029】比較例1

攪拌機、温度計、環流器、添加口を備えた5Lの4口フ拉斯コに下記の配合のものを仕込んだ。

メチルメタクリレート	125	重量部
ブチラクリレート	18.7	"
メタクリル酸	48.5	"
アゾビスイソブチロニトリル	0.6	"
メチルエチルケトン	768	"

合計 961.8 "

【0031】ついでこのものをウォーターバスで攪拌しながら、60分間で内温が70°Cになるように加熱した。重合成分濃度20%、開始剤濃度0.06%に相当する。内温が70°Cに到達し、環流を始めたとき直ちに

メチルメタクリレート	251.3	重量部
ブチラクリレート	37.7	"
メタクリル酸	96.3	"
アゾビスイソブチロニトリル	1.2	"
メチルエチルケトン	79.78	"

合計 476.28 "

【0033】これは重合成分濃度80.9%、開始剤濃度0.25%に相当する。その後環流温度で保持し、滴下の開始時刻から8.5時間目に80°Cに昇温し、重合を継続し、滴下開始から12時間めに72重量部のメチルエチルケトン、アゾビスイソブチロニトリルを3.4重量部添加しさらに10.5時間この温度に保持し重合

## 【0030】

## 【表5】

下記配合量を420分で滴下した。

## 【0032】

## 【表6】

メチルメタクリレート	251.3	重量部
ブチラクリレート	37.7	"
メタクリル酸	96.3	"
アゾビスイソブチロニトリル	1.2	"
メチルエチルケトン	79.78	"

合計 476.28 "

反応を継続した。ついで、476重量部のメチルエチルケトンで希釈し常温に冷却した。このものの樹脂溶液特性を調べた。測定値は下記の通りであった。

## 【0034】

## 【表7】

項目	測定値	測定法
加熱残分%	29.0	150°Cで2時間乾燥。
粘度	65.0 ポイズ	25°C、BM型粘度計、ロータ-3、12rpm
酸価	50.4	JIS K-5400、8.5.1
Mw	146,000	GPC測定(ポリスチレン基準)
Mn	17,000	同上
Mw/Mn	8.56	同上
色相	微着色	肉眼判定
残存成分		
MMA	1300 ppm	GC法によった。
BA	6500 ppm	同上
MAA	790 ppm	同上
AIBN	25 ppm	速度定数から計算した。
吸光度 500nm	0.024	脱イオン水対比分光光度計
550nm	0.022	(日立製 U-3400型を使用)
600nm	0.0195	
650nm	0.0180	
700nm	0.0170	
730nm	0.0150	

## 【0035】参考例1

実施例1と同じような容器を用い下記の処方で重合した。

スチレン	420重量部
メチルメタクリレート	800
ブチルメタクリレート	420
ブチルアクリレート	250
イタコン酸	210
イソプロピルアルコール	210
トルエン	1470
ベンゾイルパーオキサイド	21

このものを上記フラスコに投入し80°Cに1時間かけて昇温し、この温度で2時間重合させた後、1時間かけて沸点まで昇温させた。この時の温度は100°Cであつ

た。沸点に達してから0.5時間後に、下記の配合物を2時間かけて滴下した。

トルエン	420重量部
ベンゾイルパーオキサイド	10.5
次に、さらに2時間重合せしめた後、冷却しながら下記の組成の溶剤で希釈し取り出した。	
トルエン	545重量部
イソプロピルアルコール	255

得られた樹脂溶液は加熱残分41.2%、酸価30.8であった。このものを実施例3の手法でイオン交換した。イオン交換前後の樹脂溶液特性を比較した。結果は次のとおりであった。

## 【0036】

## 【表8】

## 項目 イオン交換前 イオン交換後

加熱残分	41.2%	41.0%
酸価	30.8	24.2
GPC測定チャート	酸モノマーの痕跡あり	なし

【0037】このデータは通常の短時間重合では酸モノマーは15000 ppm程度残存することを示している。

## 【0038】比較例2

実施例1と同じような容器で下記の重合を行った。あらかじめイソプロピルアルコール720重量部をフラスコに仕込み沸点まで加熱した。ついで下記の混合物を3時間かけて滴下した。

メチルメタクリレート 644重量部

ブチルアクリレート	78
メタクリル酸	59
アズビスイソブチロニトリル	20
滴下終了後1時間目と2時間目に下記の混合物を添加した。	
イソプロピルアルコール	20重量部
アズビスイソブチロニトリル	2
その後1時間重合を続け、冷却して取り出した。重合過程の平均温度は82~83°Cであった。得られた樹脂溶	

液の残存モノマーをGCで測定したがメチルメタクリレートが3000 ppm程度、ブチルアクリレートは600 ppm程度であった。このことから本願発明の効果は顕著であることがわかる。

【0039】

【発明の効果】実施例及び比較例で示したように、本願発明のプロセスを採用すれば、純度を要求される樹脂材料を驚くほどの短時間で製造することが出来、ハイテクノロジー関係の分野での低成本の樹脂素材の提供に多大に貢献できるものである。

【手続補正書】

【提出日】平成11年11月15日(1999.11.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

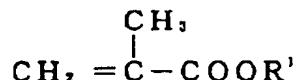
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

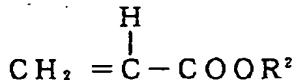
【請求項1】 短時間重合法の手段として、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が50,000以上、重量平均分子量/数平均分子量が ( $M_w/M_n$ ) が7以下(いずれもポリスチレン基準のゲルーパーミュエーションクロマトグラフィー測定法における値)で、残存する酸性あるいは塩基性オレフィン重合性成分の量がそれぞれ1000 ppm以下、酸性あるいは塩基性オレフィン重合性成分以外の残存量の全量が5000 ppm以下で、且つ、残存する重合開始剤が100 ppm以下であることを満たす共重合体であって、酸基を含まず且つ分解物として酸基を発生しない重合開始剤を用い、重合成分が一般式

【化1】



(ここにR1 は炭素数1~4の直鎖もしくは分岐のアルキル基)なるA成分1~60重量%、一般式

【化2】



(ここにR2 は炭素数1~8個の直鎖もしくは分岐のアルキル基)なるB成分0.1~40重量%、C成分としてアクリル酸またはメタクリル酸の単独もしくは複合で0.1~40重量%、D成分としてA、B、C、成分とオレフィン共重合しうる重合性化合物0~60重量%のA、B、C、D成分を該成分の合計が100重量%となるように組み合わせて構成されている共重合体を60~100℃の沸点の溶剤中で得るに際し、該重合プロセスが、重合成分濃度(重合成分/溶剤+重合成分+開始剤)を60%以上且つ開始剤濃度を同様に0.08%以上とした混合物の少なくとも全重合成分の1/2量を初

期に投入し30分以内に沸点に到達せしめた時点で全重合成分の残りを120分以下の時間で滴下せしめ粘度の上昇に応じて任意の溶剤量で薄めることにより重合中の粘度を調整し、全重合所用時間を10時間以内とし、必要に応じ、反応率が80%以上の時点で1 kg/cm<sup>2</sup>

以下の微圧をかけて重合を完結させ、さらに必要に応じイオン交換能を有する物質と接触させ、重合プロセス途上で生ずる副反応による着色成分、残留極性成分を低減させることを特徴とする共重合体の短時間製造方法。

【請求項2】 酸あるいは塩基性オレフィン重合性成分の残存量がそれぞれ1000 ppm以下、残存する重合開始剤が100 ppm以下で、溶剤がメチルエチルケトンである、請求項1の共重合体の短時間製造方法。

【請求項3】 重合開始剤がアゾ系である、請求項1の共重合体の短時間製造方法。

【請求項4】 重合開始剤がアゾビスイソブチロニトリルである、請求項1の共重合体の短時間製造方法。

【請求項5】 成分Aがメチルメタクリレート、B成分がブチルアクリレート、C成分がメタクリル酸であり、D成分を含まない請求項1の共重合体の短時間製造方法。

【請求項6】 反応率が80%以上の時点で0.5 kg/cm<sup>2</sup>以下の圧力下で重合させる、請求項1の共重合体の短時間製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】

【実施例】実施例1

攪拌機、温度計、還流器、添加口を備えた5 Lの4口フラスコに下記の配合の内の1/2量を仕込んだ。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】ついでこのものをウォーターバスで攪拌しながら、20分間で内温が85℃になるように加熱した。内温が85℃に到達し、還流を始めたとき直ちに残りの1/2量を60分で滴下した。その後還流温度を保

持し、滴下の開始時刻から3時間目にメチルエチルケトンを100重量部添加しさらに3時間還流温度に保持し重合反応を継続した。次いで、メチルエチルケトン200重量部を加え30分で40℃に冷却し取り出し樹脂溶液特性を調べた。測定値は下記の通りであった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】実施例2

実施例1における同じ比率の配合を用い、重合設備としてガラス製のオートクレーブを用い、重合の仕方も滴下後、メチルエチルケトンを添加するまでは同じにして重合反応を行わしめ、重合の反応率がほぼ80%以上に到達する滴下開始から4時間目に30分かけて徐々に0.4kg/cm<sup>2</sup>に系内の圧力を窒素ガスを投入してあげてゆき還流温度が95℃に到達するまで重合せしめた。所要時間は全部で6時間を作った。得られた樹脂溶液の特性は下記の通りであった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】比較例1

搅拌機、温度計、還流器、添加口を備えたらLの4口フラスコに下記の配合のものを仕込んだ。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】ついでこのものをウォーターバスで搅拌しながら、60分間で内温が70℃になるように加熱した。重合成分濃度20%、開始剤濃度0.06%に相当する。内温が70℃に到達し、還流を始めたとき直ちに下記配合量を420分で滴下した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】これは重合成分濃度80.9%、開始剤濃度0.25%に相当する。その後還流温度で保持し、滴下の開始時刻から8.5時間目に80℃に昇温し、重合を継続し、滴下開始から12時間めに72重量部のメチルエチルケトン、アゾビスイソブチロニトリルを3.4重量部添加しさらに10.5時間この温度に保持し重合反応を継続した。ついで、476重量部のメチルエチルケトンで希釈し常温に冷却した。このものの樹脂溶液特性を調べた。測定値は下記の通りであった。